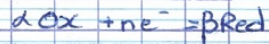


Chapitre 4 :

Rapports :

- Oxydant $\Rightarrow$ accepteur d' e^-
- Réducteur $\Rightarrow$ donneur d' e^-
- Pile / Electrolyse : cathode $\Rightarrow$ réduction
anode $\Rightarrow$ oxydation
- Demi-pile redox : ox/red en solut° et électrode inattaquable



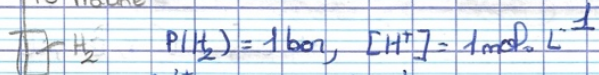
Loi de Nernst qui déf. $E(\text{ox}/\text{Red})$

$$E(\text{ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{ox}/\text{Red}) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$\hookrightarrow$ potentiel redox % à l'ESA

électrode standard à Hydrogène

PE Platine



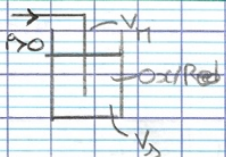
$$E_{\text{ESH}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P(\text{H}_2)/P^\circ}$$

$$E_{\text{ESH}} = 0\text{V}$$

A° / Etude cinétique des réactions électrochimiques

I - Courbes intensité / potentiel ($i = f(V)$ / $i = f(E)$)

1° - Syst électrochimique et lien entre vitesse de réact° et intensité



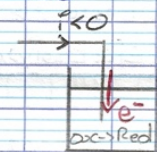
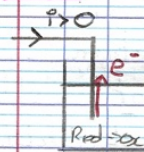
$$V = V_n - V_{\text{pot}}$$

V_n pot de la solut°
 V_n pot de l'électrode

Conventions :

- i intensité algébrique, $i > 0$ vers la solut°
- on considère la demi-équation redox

$\beta \text{ red} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n e^-$ ds le sens de l'oxydation
d'avancem^t ξ et de vitesse $v = \frac{d\xi}{dt}$



$V > 0$, oxydat° anodique

si $V > 0$, alors $i > 0$

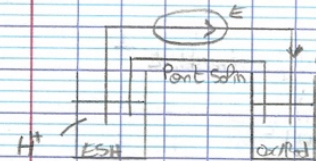
$\hookrightarrow$ intensité anodique $i_a > 0$

$V < 0$, réduct° cathodique

si $V < 0$, alors $i < 0$

$\hookrightarrow$ intensité cathodique $i_c < 0$

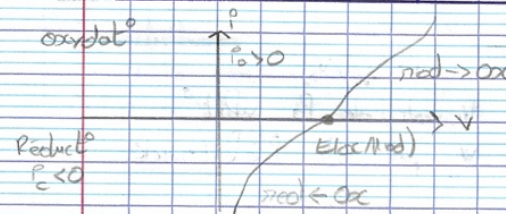
Syst électrochimique complet minimum :



Pn def i et V , le syst doit comporter un géné et une autre "demi-pile"

- si $E = E(\text{ox}/\text{Red})$, on est à l'éq thermod et $i = 0$
- si $E > E(\text{ox}/\text{Red})$, c'est le géné qui impose le courant $i = i_a > 0$, transfo avec convers° électrique $\rightarrow$ anique, la pile est réceptrice $\rightarrow$ électrolyse
- si $E < E(\text{ox}/\text{Red})$, i imposé par la pile $\rightarrow$ générateur et $i = i_c < 0$.

Courbe intensité / potentiel :

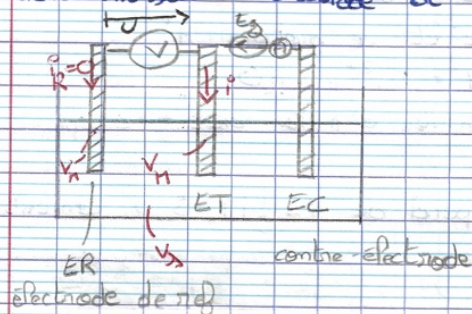


Lien vitesse de réact° / intensité :
Loi de la réact° d'avancem^t $d\xi = \frac{dq}{dt}$

et dS mol échangent n dS mol d'e⁻ par la réact°
redox, soit $dq = nF dS$
 $dq = nF dS$
 $i = nF \frac{dS}{dt} \Rightarrow i = nFV$ intensité prop à vit de réact°

2° Tracé expérimental des courbes $i = f(V)$: montage à 3 électrodes

Pour établir l'influence de V sur la vitesse de réact°, il faut mesurer à la fois i et V. Vitesse de réact° se déroulant sur l'électrode de travail ET.



Au voltmètre, on mesure

$$U = V_n - V_n' = (V_n - V_s) - (V_n' - V_s) = V - V_{\text{ref}}$$

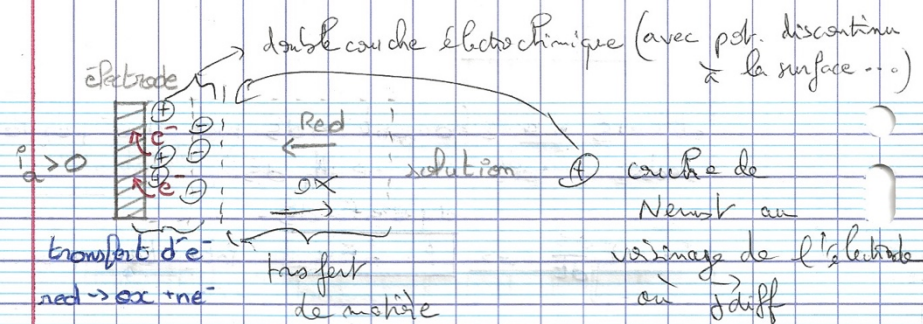
Rq: $i_R = 0$ car impédance d'entrée co du $\text{---} \text{---} \text{---}$

↳ pot de l'électrode = au pot de Nernst ($i = 0$)

Grâce à la CE, on mesure i par E_g qui impose $U = V - V_{\text{ref}}$

3° Analyse des facteurs cinétiques

a) Les étapes électrochimiques



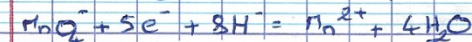
3 étapes:

- Approche de l'électrode par les réactifs $\rightarrow$ liée à la vitesse de transport de matière

- Échange / transfert d'e⁻ de la sol vers l'électrode $\rightarrow$ liée à la vitesse des échanges électroniques

° échange d'e⁻ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

° échange d'e⁻ et de protons H^+



- Dépot des pds vers la solut° $\rightarrow$ étape cinétique non-limitante

L'intensité dépend de $i = f(I, S, V, \text{concentrat}^\circ)$
temp $\quad$ potentiel

b) Transport de matière

↳ migrat°, convect°, diffusion

- Migrat° électrique: migrat° des ions qui assure le transport électrique en solut°, limitée par la mobilité

- Diffusion: la conc des réactifs sur l'électrode modifie la concentrat° localement

↳ apparit° d'un courant de diff

- convect°: agit° du solvant qui entraîne les ions

c) Transport de charges

↳ dep de la nature de l'électrode

↳ de la réact° redox

↳ état de surface, aire de contact

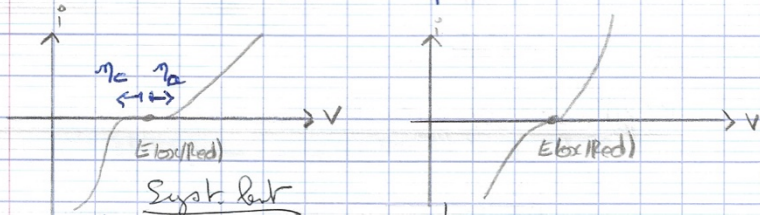
II - Analogie des courbes $\eta = f(V)$

1° - Transfert de charges limitant (la cinétique) : systèmes lents et rapides

Def de la surtension ou surpotentiel :

$$\eta = V - E(\text{ox/Red})$$

$\rightarrow$ thermodynamique $\eta = 0$



η_c surtension à vide cathodique ($i \neq 0$) $\rightarrow$ η_a analogue $\rightarrow$ $i \neq 0$

il faut :

$$E(\text{ox/Red}) + \eta_a < V < E(\text{ox/Red}) + \eta_c$$

$m \neq 0$

η_{aque} est la product° d'une cinétique lente. La rapidité d'un syst dep de l'électrode et du couple redox.

η_{aq} de l'ordre de mV à V

• Pour les syst lents, la déterminat° de $E(\text{ox/Red})$ est délicate $\rightarrow$ les électrodes de ref doivent correspondre à des syst rapides

En général

* syst rapide $\Leftrightarrow$ faible chgt de structure lors de la réact° redox

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Fe, Zn^{2+}/Zn sur Zn, (Ag^+/Ag) sur Ag,

H^+/H_2 sur Pt platine

* syst lent $\Leftrightarrow$ profond chgt de structure

⚠ H^+/H_2 sur Pt pol° / Cl^-/Fe

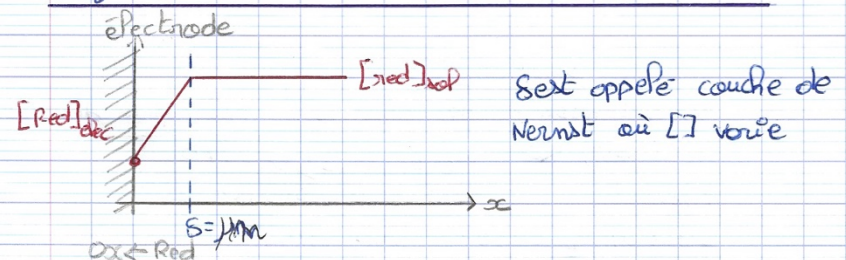
* les couples de l'eau : syst lents sur électrodes
($\eta \approx 0.5\text{V}$)

2° - Limitat° par transfert de matière : paliers de diffusion

$\rightarrow$ pour V éloigné de $E(\text{ox/Red})$

a) Déterminat° du courant limite de diffusion : paliers

Profil de concentrat° linéaire en stationnaire



Régime statio $\Delta[\text{red}] = 0$, eq de diff linéaire

$\rightarrow$ profil linéaire de la couche

Pour des densités de courant élevées, la vitesse de diffus° est insuffisante pour réapprovisionner l'ET en réactifs (ici Red).

On considère $[\text{red}]_{\text{dec}} \rightarrow 0$ (très faible) qd ce transfert de matière est limitant.

$$\vec{j}_{\text{diff}} = -D_{\text{red}} \frac{d[\text{red}]}{dx} \quad \text{à } x = \delta \quad [\text{red}]_{\text{dec}} = 0 \quad [\text{red}]_{\text{sol}} = [\text{red}]_{\text{sol}}$$

$$j_{\text{de matière}} \approx -\frac{D_{\text{red}}}{\delta} [\text{red}]_{\text{sol}}$$

$$\vec{j}_{\text{elec}} = n e \int_A \vec{j}_{\text{diff}} \cdot \vec{u}_x$$

Exple : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

$$\vec{j}_{\text{elec}} = e \int_A \vec{j}_{\text{diff}} \cdot \vec{u}_x > 0 \text{ car oxydat°}$$

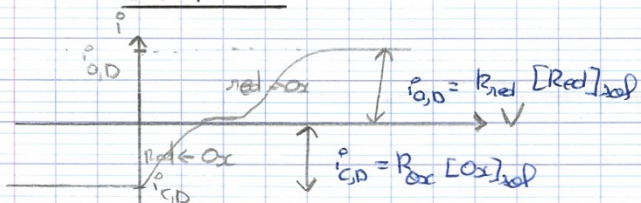
$$= \frac{F D_{\text{red}}}{\delta} [\text{red}]_{\text{sol}}$$

$$i_{0,D} = i_{0,red} \times S = \frac{F D_{red} S}{\delta} [Red]_{sol}$$

$$i_{0,D} = R_{red} [red]_{sol}, \quad R_{red} = \frac{F D_{red} S}{\delta}$$

Le courant limite de diff $i_{0,D}$ est % à la concentrat° en red de la solut°.

b) Visualisat° des paires de diff ou absence de paires



Absence de paires

- espèce électroactive Lys présente en excès
- Exple: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ sur électrode Ag
- le solvant et ses ions

3° Limitat° par solvant : murs du solvant et inertie électrochimique

Cox de l'eau / amphotère redox

a) Aspect thermodynamique

→ Reduct° cathodique H_2O/H_2

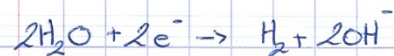
En milieu acide $H^+/H_2(g)$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$$

$$E = E^0(H^+/H_2) + \frac{906}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{P(H_2)/P^0} \right), \text{ avec } P(H_2) = 1 \text{ bar} = P^0$$

$$= -0,06 \text{ pH}$$

En milieu neutre ou basique :



→ Oxydat° anodique O_2/H_2O

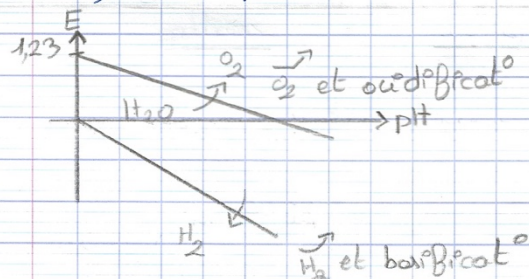
En milieu acide (au neutre)



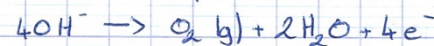
$$E = E^0(O_2/H_2O) + \frac{906}{4} \log \left(\frac{P(O_2)}{P^0} \right), \quad P(O_2) = P^0$$

$$1,23 \text{ V}$$

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



En milieu basique

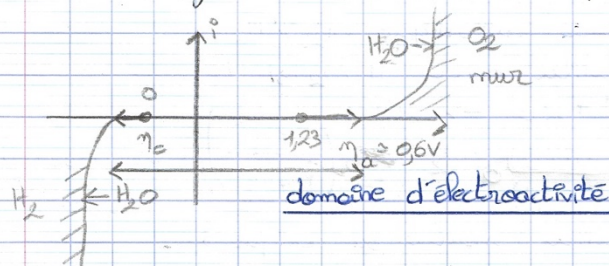


b) Aspect cinétique et domaine d'électroactivité de l'eau

Le courant peut augmenter sans limite car réactifs toujours dispo aux électrodes

↳ barrières ou murs infranchissables

Rq° Du fait des surtensions, le domaine de stabilité de l'eau est agrandi → immunité cinétique

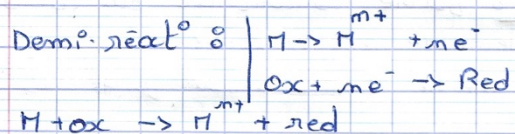


Tout couple Ox/Red dont les courbes $i = f(V)$ st en dehors du domaine $\rightarrow$ électroactifs.

B°/ Corrosion humide ou électrochimique

I - Nature de la corrosion humide

1° Déf° : Corrosion d'un métal M, oxydat°
 $M \rightarrow \text{cat}^\circ \text{ métallique } M^{n+}$



- corros° sèche par voie atmosphérique avec $O_2, CO_2 (d, \dots)$
- corros° humide : en présence d'eau $\Rightarrow$ mince couche d'eau déposée sur la surface du métal

2° Facteur de la corrosion humide

- Environnement : pluie acide, contact avec eau de mer, air oxydant, vapeur d'eau atmosphère
- Lies au métal : hétérogénéité de surface = rayures, défauts ; de composition : alliages, soudure, contact entre 2 métaux ; de concentrat° des milieux en contact

3° Corrosion uniforme : m matière sur tte la surface sous circulat° d' e^- au sein du métal

Corrosion différentielle : Attaque $\neq$ sur 2 zones de surface avec circulat° d' e^- ds le métal pour relier ces 2 zones

Exple : condensat° cuivre sur radiateur en fer $\rightarrow$ contact entre 2 métaux $\neq$ (rouille du radiateur)

II - Etude de la corrosion uniforme

1° Rappel / Aspect / Diagramme E/pH

a) Les 3 domaines du E/pH

Convention : faible concentrat° du cation M^{n+} en sol qui demeure au voisinage d'une surface
Métal corrodé si $[M^{n+}] >$ seuil faible $= 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$\rightarrow$ domaine d'immunité : domaine d'existence du $M(s)$ non corrodé (avec $c_0 < 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$)

IP correspond à une corrosion interdite du pt de vue thermodynamique (cinétique n'intervient pas)

$\rightarrow$ domaine de corrosion : M^{n+} existe sous forme de complexe aussi ($Zn(OH)_4^{2-}$). IP $\rightarrow$ a oxydat° de M.

$\rightarrow$ domaine de passivation : A pH élevé (OH $^-$) format° de complexe mais aussi d'hydroxydes ou d'oxydes solides. Ils sont stables et protègent le métal de la corrosion ultérieure en profondeur.

Oxyde en général + long à former (bloccage cinétique). C'est la format° d'une couche solide qui protège le métal de la corros° en profondeur.

b) Construct° du diag E/pH de corros° du Zn

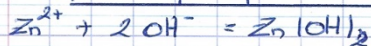
$\rightarrow$ Espèces et données :

Zn^{2+}/Zn , $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$, Hydroxydes $Zn(OH)_2(s)$,

complexe $Zn(OH)_4^{2-}$, log $\beta_4 = 15,5$ p $Zn^{2+} + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$

→ Domaine de stabilité d'existence ou prédominance :

° pH de précipitat° de $Zn(OH)_2$ (s)



$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2$$

$$10^{-16} = 10^{-6} [OH^-]^2 \Leftrightarrow [OH^-] = 10^{-5}$$

$$pH = 14 + \log [OH^-] \quad \heartsuit$$

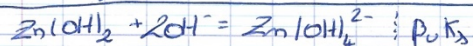
$$pH = 9$$

° Le domaine hétérogène $[Zn^{2+}]$ en f^c du pH

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-16}}{10^{-10}} \Rightarrow K_e = [OH^-][H^+] = [OH^-]R$$

$$= \frac{10^{-16}}{10^{-28}} R^2 = 10^{12} R^2$$

° pH de format° de $Zn(OH)_4^{2-}$ (à partir de $Zn(OH)_2$)

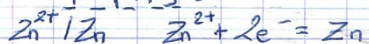


$$\frac{\beta_4 K_s}{10^{-95}} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-6}}{[OH^-]^2} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-\frac{95}{2}} = 10^{-3,75}$$

$$pH = 14 + \log [OH^-] = 11,25$$

→ Frontière "oblique" Zn / Zn^{2+}

° p_r pH < 9 °



$$E = E^0(Zn^{2+} / Zn) + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$\text{° Pa frontière } [Zn^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$E = -0,76 - \frac{0,06}{2} \log 10^{-6} = -0,94 \text{ V}$$

° p_r 9 < pH < 11,25 °

$$E = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log (10^{11} R^2) = -0,40 - 0,06 pH$$

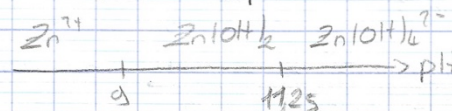
$$\begin{cases} -0,94 \text{ m pH} = 9 \\ -1,075 \text{ pH} = 11,25 \end{cases}$$

° p_r pH > 11,25 °

$$\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4} \rightarrow [Zn^{2+}] = \dots$$

$$E = 0,275 - 0,12 \text{ pH (continu m pH} = 11,25)$$

Rq: $Zn(OH)_4^{2-} / Zn(s)$ peut être utilisée



c) Analyse therm

On superpose le diag E/pH de l'eau et on analyse les domaines communs.

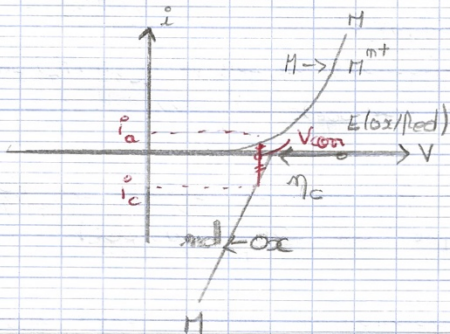
2° Aspect cinétique

Même si un métal est instable thermodynamiquement, il ne peut se corroder que très lentement

↳ blocage cinétique

a) Potentiel de corrosion et intensité de corrosion
influence des surtensions et de la passiv.

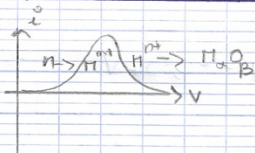
Pour avoir corrosion (réact° spontanée), il faut pouvoir trouver un potentiel commun ou mixte, dit pot de corrosion E_c , par lequel $E_a = E_c$.
On aura oxydat° du métal M et réduction des agents oxydants de l'eau H₂O ou O₂ dissout.



-> Limitat° cinétiques :

- Influence de η → diminut^o de i_{lim} et de la vitesse de réact^o, éventuellement blocage de la réact^o avec vitesse ∞ lente.

influence de Pa passivat°

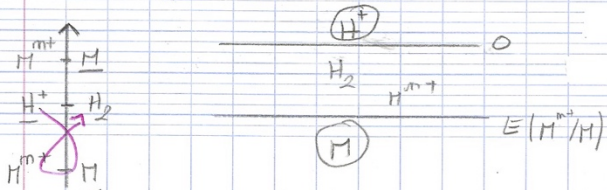


La couche de passivité possède un blochage cinétique et n'a pas zéro l'intensité onodique.

b) Corrosion en milieu acide & attaque acide
des métaux

-> pH = 0 et milieu désoxygéné

Thermodynamiquement à $pH=0 \rightarrow E(ox/red) = E^0(ox/red)$



- soulignés = existent en solution

domaines disjoints

Réaction

1 Règle du χ

Conditi° nécessaire : Le pot std du métal doit ≥ 0 m attaque acide.

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \text{ @ pH} = 0 \Rightarrow -0,54 \text{ V}$$

↳ Thermodyn⁶ : attaque acide possible

↳ Cinématique :

⚠ Sur une électrode en Zn par $\eta_c(H^+/H_2)$ environ -1V bloque la corrosion (voir doc)

Rq° Br Pe Zn mis au contact du Pt, alors il y aura
attaque du Zn (voir doc)

c) Corrosion en milieu neutre oxygéné (aérod)

→ Act° d'une eau désaérée sur le Zn

- o Agent oxydant H_2O/H_2 réduct^o de H_2O

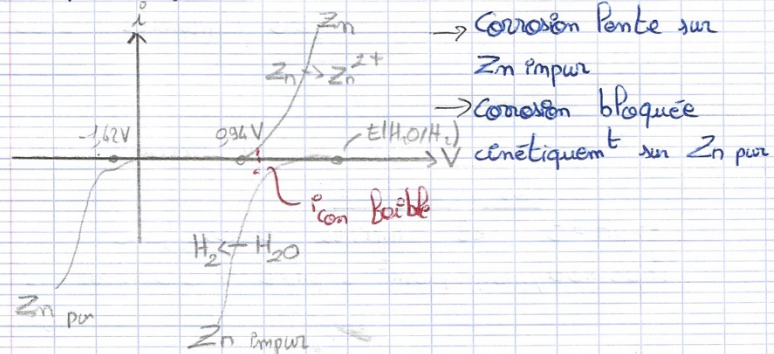
à $\text{pH} = 7$, $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 - 0,06 \text{pH} = -0,42 \text{V}$

avec $\eta_c(H_2O/H_2)$ sur Zn pur = -1V

$$Z_m \text{ impur} = -0,5 \text{ V}$$

- $Zn^{2+}/Zn \rightarrow$ oxydat° de Zn

à pH = 7, $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,94 \text{ V}$



→ Corrosion Ponté sur

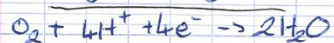
Zn Impur

→ Corrosion bloquée

cinétique sur Zn pur

→ Action d'une eau aérée sur le Zn

° Agent oxydant : $O_2/H_2O \rightarrow$ réduct° de O_2



$$E(O_2/H_2O) = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log([H^+]^4 \frac{p(O_2)}{p^0})$$

$$= 1,23 - 0,06 pH + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p(O_2)}{p^0} \right)$$

I.e. $p(O_2) = 0,2 \text{ bar}$ (20% de O_2)

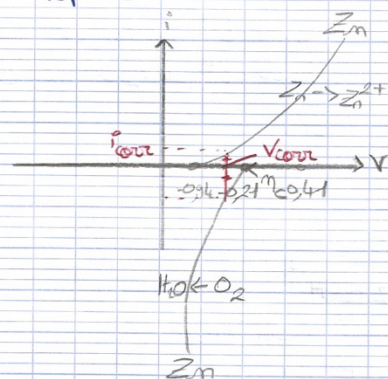
$$E(O_2/H_2O) \text{ à } pH = 7 = 0,41V$$

$$\eta_c(O_2/H_2O) \text{ sur Zn} = -0,6V \text{ (donnée)}$$

° Oxydat° de Zn : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

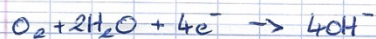
$$E(Zn^{2+}/Zn) = -0,94V \text{ à } pH = 7$$

Syst rapide



Corrosion "rapide"
(i_{corr} grand)

Eq. Redox :



↳ Le milieu se basifie et précipitat° de $Zn(OH)_2(s)$

il y a passivat° de Zn qui sera protégé contre la corrosion.

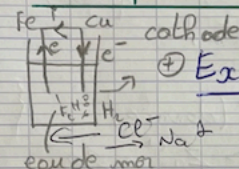
↳ Intérêt de Zn : métal de protect°

3° Corrosion uniforme du Fer

III° Corrosion galvanique entre 2 métaux ≠ un exple de corrosion différentielle

1° Aspect thermodynamique : pile avec électrode ≠

Anode
(-)

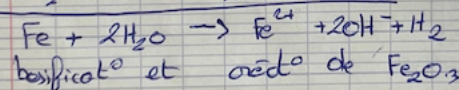
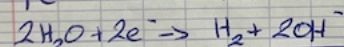
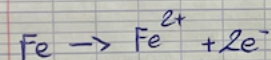


Exple : Fer et Cu en contact

bouillie avec $[NaCl] = 1 \text{ mol/L}$, $pH = 7$

$$\begin{array}{l} E^0 \\ Cu^{2+} - Cu \quad 0,32V \\ H_2O - H_2 \quad 0V \\ Fe^{2+} - Fe \quad -0,44V \end{array}$$

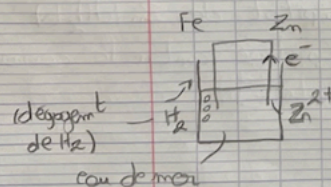
oxydat° du fer et
réduct° de H_2O sur Cu



basificat° et oxi° de Fe_2O_3

↳ C'est le métal Fe + réducteur qui s'oxyde.

Exple : Fer et Zn



$$\begin{array}{l} H_2O - H_2 \quad 0V \\ Fe^{2+} - Fe \quad -0,44V \\ Zn^{2+} - Zn \quad -0,76V \end{array}$$

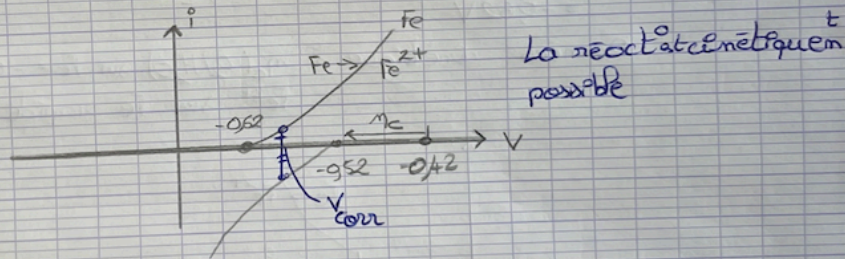
- Anode oxydat° : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Cathode réduct° : sur le fer $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

↳ c'est le métal le + électropositif qui s'oxyde
 ↳ le + réducteur qui est oxydé (E° le + faible)
 ⚠ Pour protéger un métal, on peut le relier à un autre métal + électropositif qui sera consommé / sacrifié.

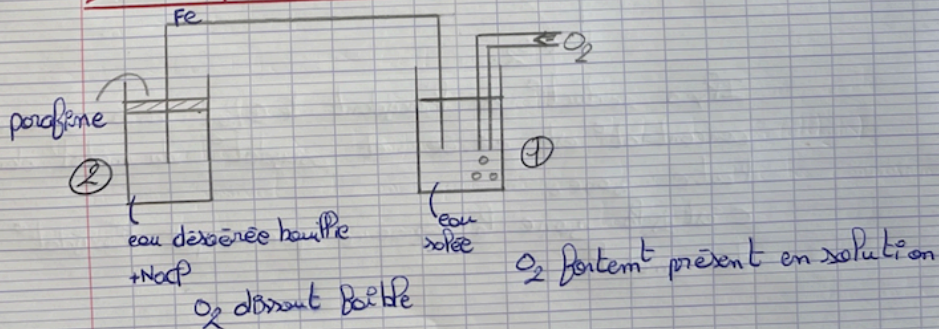
2° Aspect cinétique

Exple : contact fer et cuivre

Données : à pH=7, $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,42\text{V}$
 $\eta_c(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ sur Cu $\approx -0,1\text{V}$
 Syst rapide Fe^{2+}/Fe sur Fe



II - Complément : corrosion différentielle par aération



Il s'agit d'une pile de concentrat° avec la même électrode.

C'est le cas pour d'autres agents oxydants ou concentrat° ≠ 0

Comportement ② :

O_2 espèce oxydante la + forte $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, red $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

À pH=7 avec $P(\text{O}_2) = 0,2$ bar,

$$E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(\text{O}_2)}{P_0} = 0,80\text{V}$$

Comportement ① :

Oxydat° possible de Fe et de H_2O

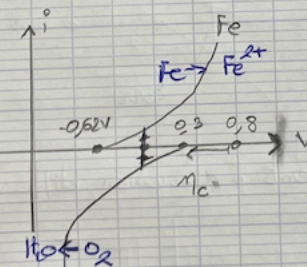
Fer réducteur le + fort va être oxydé $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$$

$$E_1 = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}], [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_0$$

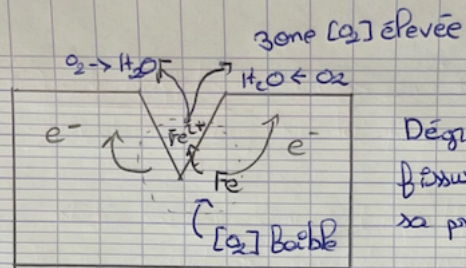
$$= -0,62\text{V}$$

Données cinétique : $\eta_c(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ sur Fe = -0,5V
 Fe^{2+} sur Fe rapide



Il y a réduct° de l'oxydant le + fort de la zone où la concentrat° est élevée et oxydat° du métal dans l'autre zone.

C'est la zone la + aérée que se fait l'oxydat° du métal.



Dégradat° au sein de la fissure. La corrosion poursuit sa progression en profondeur.

V - Protect° contre la corrosion à cor du fer

On s'intéresse à l'acier (Fe + C) et au fer car leur couche de passivat° n'est pas stable ds le tps.

1° - Protect° par revêtement

- Dépôt mince : peinture, plastique
 protect° physique, si rayures plus de protect°, à renouveler svt
 Rq : phosphat° sur les carrosseries de voiture → couche de phosphate (de fer)

- Dépôt épais : métallisation

* Choix d'un métal ⊕ électropositif c'est le Zn qui sera consommé si rayures

↳ galvanisat° ou électrolyse (2 procédés), coûteux

* Choix d'un métal ⊕ électropositif

Fer attaqué si rayures mais

- anodage : oxyde de chrome passivé très résistant

- cathodage : boîtes de conserve (électrolyse)

2° - Protection électrochimique

- Par électrode sacrificielle

- Par courant imposé